

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-133599

(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/033  
 C08F 2/50  
 C08F290/06  
 G02B 5/20  
 G03F 7/004  
 G03F 7/027  
 G03F 7/028  
 // C08G 59/17  
 C09D 4/02  
 C09D 5/00  
 C09D163/10

(21)Application number : 09-297462

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1997

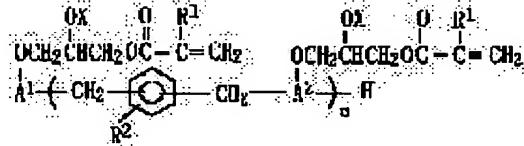
(72)Inventor : UCHIDA TAKESHI  
 KOBAYASHI YUJI  
 SASAKI SHIYOUICHI  
 SONOBE HIROYUKI  
 MURAMATSU YUKIKO  
 FUKAZAWA MASATO  
 KIMURA YOICHI  
 YAMAZAKI KOJI

## (54) COLOR IMAGE FORMING PHOTORESISTIVE MATERIAL, PHOTORESISTIVE ELEMENT, PRODUCTION OF COLOR FILTER USING THAT AND COLOR FILTER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive material for the formation of a color image having high sensitivity and excellent resolution, to provide a producing method of a color filter using this material, and to provide a color filter.

**SOLUTION:** The photosensitive material for the formation of a color image and the photosensitive element contain an epoxyacrylate resin expressed by formula (I), pigments, photopolymerizable monomers, an acetophenone photopolymn. initiator and a solvent. This invention also provides a color filter and a producing method of a color filter by using the photosensitive material or the element above described. In formula, A1 is a bivalent aromatic ring having 6 to 12 carbon atoms which constitute the ring, A2 is a trivalent aromatic ring having 6 to 12 carbon atoms which constitute the ring, R1 is a hydrogen atom or methyl group, R2 is a hydrogen atom or 1 to 6C alkyl group, X is a hydrogen atom or  $-CO-Y-COOH$  (wherein Y is a bivalent hydrocarbon group having 1 to 12 carbon atoms), and the proportion of  $-CO-Y-COOH$  in X is >10 mol.%, (n) is an integer 0 to 15.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133599

(43) 公開日 平成11年(1999)5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 03 F 7/033  
C 08 F 2/50  
290/06  
G 02 B 5/20 101  
G 03 F 7/004 505

識別記号

F I  
G 03 F 7/033  
C 08 F 2/50  
290/06  
G 02 B 5/20 101  
G 03 F 7/004 505

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-297462

(22) 出願日 平成9年(1997)10月29日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 内田 剛

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 小林 雄二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 佐々木 晶市

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色画像形成用感光材、感光性エレメント、これを用いたカラーフィルターの製造法及びカラー

フィルター

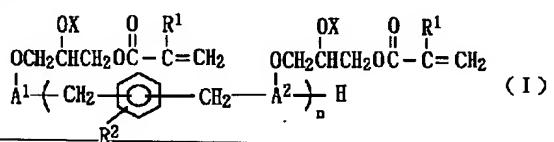
(57) 【要約】

【課題】 高感度で、解像度に優れた着色画像形成用感光材、これを用いたカラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー、アセトフェノン系光重合開始剤及び溶剤を含有してなる着色画像形成用感光材、感光性エレメント、これを用いたカラーフィルターの製造法及びカラーフィルター。

し、Yは炭素数1~12の二価の炭化水素基を示す。)を示し、Xにおける-CO-Y-COOHの割合が10%モル%以上であり、nは0~15の整数を示す。]

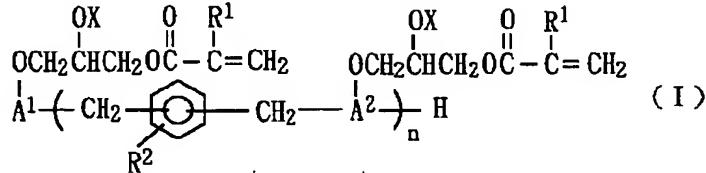
【化1】



[式中、A<sup>1</sup>は環を構成する炭素数が6~12の二価の芳香族環を示し、A<sup>2</sup>は環を構成する炭素数が6~12の三価の芳香族環を示し、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示し、Xは水素原子又は-CO-Y-COOH(但

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー、アセトフェ



【式中、 $\text{A}^1$ は環を構成する炭素数が6～12の二価の芳香族環を示し、 $\text{A}^2$ は環を構成する炭素数が6～12の三価の芳香族環を示し、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $X$ は水素原子又は $-\text{CO}-\text{Y}-\text{COOH}$ （但し、 $\text{Y}$ は炭素数1～12の二価の炭化水素基を示す。）を示し、 $X$ における $-\text{CO}-\text{Y}-\text{COOH}$ の割合が10%モル%以上であり、 $n$ は0～15の整数を示す。】

【請求項2】 光重合性モノマーが分子内に不飽和二重結合を一つ以上有する光重合性モノマーである請求項1記載の着色画像形成用感光材。

【請求項3】 アセトフェノン系光重合開始剤が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソブロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-ブロピルケトン、1-(4-ヒドロキシクロヘキシル)フェニルケトン又は2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンである請求項1又は2記載の着色画像形成用感光材。

【請求項4】 請求項1記載の着色画像形成用感光材からなる層を有する感光性エレメント。

【請求項5】 剥離可能なカバーフィルムが着色画像形成用感光材からなる層の上に積層されている請求項4記載の感光性エレメント。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の着色画像形成用感光材を基板上に膜形成し、活性光線を膜に対して画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色について繰り返し行い、画素を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造法。

【請求項7】 異なった複数の色が、赤、緑、青及び黒である請求項6記載のカラーフィルターの製造法。

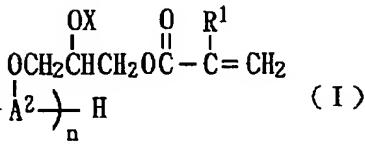
【請求項8】 請求項6又は7記載のカラーフィルターの製造法により製造したカラーフィルター。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

ノン系光重合開始剤及び溶剤を含有してなる着色画像形成用感光材。

## 【化1】



【発明の属する技術分野】本発明は、着色画像形成用感光材、感光性エレメント、これを用いたカラーフィルターの製造法及びカラーフィルターに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示デバイス、センサー及び色分解デバイス等にカラーフィルターが多用されている。

【0003】このカラーフィルターの製造法として、従来は、染色可能な樹脂、例えば天然のゼラチンやカゼインをパターニングし、そこに、主に染料を用いて染色し、着色画素を得るという方法がとられていた。しかし、この方法で得た画素は、材料からの制約で、耐熱性、耐光性が低いという問題があった。

【0004】そこで、最近、耐熱性及び耐光性を改良する目的で、顔料を分散した感光材料を用いる方法が注目され、多くの検討が行われるようになった。この方法によれば、製法も簡略化され、得られたカラーフィルターも安定で、寿命の長いものになることが知られている。

【0005】この顔料を用いたカラーフィルターのベース樹脂としては、アクリル樹脂が一般的に用いられてきた。しかし、これらの樹脂を用いた感光材では、感度が低いという問題があった。また高解像度化という点でも限界があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来の技術の問題を解決するためのものであり、高感度で、解像度に優れた着色画像形成用感光材、これを用いたカラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供するものである。

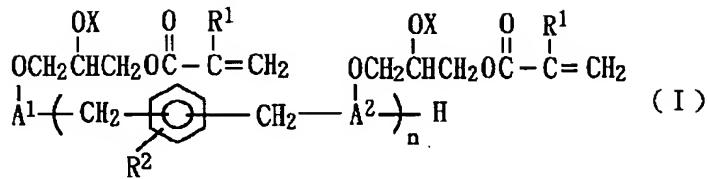
## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定のエポキシアクリレート樹脂とアセトフェノン系光重合開始剤を含有させることにより、高感度で、解像度を向上させることができることを見出し、この知見に基づいて本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー、アセトフェノン系光重合開始剤及び溶剤を含有してなる着色画像形成用感光材を提供するものである。

## 【0009】

## 【化2】



[式中、 $\text{A}^1$ は環を構成する炭素数が6～12の二価の芳香族環を示し、 $\text{A}^2$ は環を構成する炭素数が6～12の三価の芳香族環を示し、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $\text{X}$ は水素原子又は $-\text{CO}-\text{Y}-\text{COOH}$ （但し、 $\text{Y}$ は炭素数1～12の二価の炭化水素基を示す。）を示し、 $\text{X}$ における $-\text{CO}-\text{Y}-\text{COOH}$ の割合が10%モル%以上であり、 $n$ は0～15の整数を示す。] また、本発明は、前記着色画像形成用感光材からなる層を有する感光性エレメントを提供するものである。

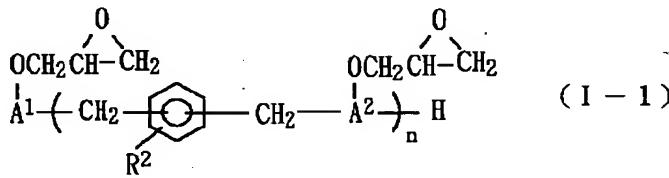
【0010】また、本発明は、前記着色画像形成用感光材を、基板上に膜形成し、活性光線を膜に対して画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色について繰り返しを行い、画素を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造法及びその製造法により製造されたカラーフィルターを提供するものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【着色画像形成用感光材】本発明において用いられる一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂において、 $\text{A}^1$ の環を構成する炭素数が6～12の二価の芳香族環及び $\text{A}^2$ の環を構成する炭素数が6～12の三価の芳香族環における芳香族環は、単環、縮合環又は单環同士が单結合で結合したものであってよく、また、炭素数1～6のアルキル基が1個以上結合していてもよい。

【0012】 $\text{A}^1$ の環を構成する炭素数が6～12の二価の芳香族環としては、例えば、

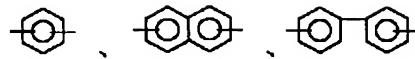


(式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{R}^2$ 及び $n$ は、一般式(I)において同意義である。)で表されるエポキシ化合物とアクリル酸又はメタクリル酸とをエチルセロソルブアセテート等の溶媒中で80～120℃で2～30時間加熱して反応させ、エポキシ基とカルボキシル基の反応により生成した2級のヒドロキシル基にテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物を60～120℃で1～20時間反応させることにより得ることができる。

【0020】前記一般式(I-1)で表されるエポキシ化合物は、例えば、ESN-100シリーズ(一般式

#### 【0013】

#### 【化3】

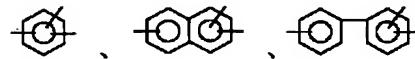


等が挙げられる。

【0014】 $\text{A}^2$ の環を構成する炭素数が6～12の三価の芳香族環としては、例えば、

#### 【0015】

#### 【化4】



等が挙げられる。

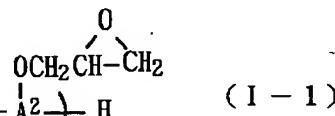
【0016】 $\text{X}$ は水素原子又は $-\text{CO}-\text{Y}-\text{COOH}$ であり、 $-\text{CO}-\text{Y}-\text{COOH}$ の存在比率(モル%)は10モル%以上であり、好ましくは30～100モル%である。10モル%未満であるとアルカリ現像性が低下する。

【0017】 $\text{Y}$ の炭素数1～12の二価の炭化水素基としては、例えば、マロン酸、コハク酸、マレイイン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸から2個のカルボキシル基を除いた二価の残基が挙げられる。

【0018】本発明において用いられる一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂は、例えば、下記一般式(I-1)

#### 【0019】

#### 【化5】



(I-1)で $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ がナフタレン環で、フェニレン基がp-フェニレン基で、 $\text{R}^2$ が水素原子で、種々の分子量のものとして、商品名ESN-170、ESN-185、ESN-195等がある。)として、新日鉄化学株式会社から入手することができる。

【0021】本発明におけるエポキシアクリレート樹脂の重量平均分子量(ゲルパーキュイショングロマトグラフで測定し標準ポリスチレン換算したもの)は、塗工性、耐熱性の点から1,000～50,000であることが好ましい。エポキシアクリレート樹脂の使用量は、

エポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー及びアセトフェノン系光重合開始剤の総量100重量部に対して、5~85重量部とすることが好ましく、15~55重量部とすることがより好ましく、20~45重量部とすることが特に好ましい。この使用量が5重量部未満では、現像液に対する溶解性や解像度が低下する傾向があり、85重量部を超えると、基板への密着性が低下し、画素の形成が困難になる傾向がある。

【0022】また、本発明の着色画像形成用感光材には、アクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、変性スチレンマレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂等の一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂以外の樹脂を、一般式(I)で表されるエポキシアクリレート樹脂100重量部に対して300重量部以下で使用することができる。この使用量が300重量部を超えると、解像度や光感度が低下する傾向がある。

【0023】本発明に用いられる顔料としては、無機顔料、有機顔料のいずれも使用可能であるが、通常、黒色のカーボンブラック、黒鉛等を除いては、色調の豊富さなどから有機顔料が好ましい。

【0024】有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、インジゴ系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系、メチル・アゾメチレン系、イソインドリノン系等が挙げられる。

【0025】本発明の着色画像形成用感光材をカラーフィルターに適用する場合には、赤、緑、青及び黒色等の着色画像に適した各顔料系が好ましく用いられる。

【0026】赤色の着色画像としては、単一の赤色顔料系を用いてもよく、黄色顔料系を赤色顔料系に混合して調色を行ってもよい。

【0027】赤色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、C.I.ピグメントレッド9、123、155、168、177、180、217、220、224等が挙げられる。

【0028】黄色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、C.I.ピグメントイエロー20、24、83、93、109、110、117、125、139、147、154等が挙げられる。

【0029】これらの赤色顔料系及び黄色顔料系は、それぞれ2種以上を混合して使用することもできる。なお、赤色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、黄色顔料系を、赤色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で使用することが好ましい。

【0030】緑色の着色画像としては、単一の緑色顔料系を用いてもよく、上記の黄色顔料系を緑色顔料系に混合して調色を行ってもよい。

【0031】緑色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、C.I.ピグメントグリーン7、36、

37等が挙げられる。

【0032】これらの緑色顔料系及び黄色顔料系は、それぞれ2種以上を混合して使用することもできる。なお、緑色顔料系と黄色顔料系を混合して使用する場合には、黄色顔料系を、緑色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0033】青色の着色画像としては、単一の青色顔料系を用いてもよく、紫色顔料系を青色顔料系に混合して調色を行ってもよい。

【0034】青色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、C.I.ピグメントブルー15、15:3、15:4、15:6、22、60等が挙げられる。

【0035】紫色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、37、50等が挙げられる。

【0036】これらの青色顔料系及び紫色顔料系は、それぞれ2種類以上を混合して使用することもできる。なお、青色顔料系と紫色顔料系を混合して使用する場合には、紫色顔料系を、青色顔料系と紫色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0037】黒色の着色画像としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、チタンカーボン、黒鉄、二酸化マンガン等の黒色顔料が使用される。

【0038】本発明における顔料の使用量は、エポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー及びアセトフェノン系光重合開始剤の総量100重量部に対して、5~70重量部とすることが好ましく、10~50重量部とすることがより好ましく、15~50重量部とすることが特に好ましい。この使用量が5重量部未満では、画像の色濃度が低くなる傾向があり、また、70重量部を超えると、光感度が低下する傾向がある。

【0039】本発明における光重合性モノマーとしては光重合性不飽和結合を分子内に一つ以上有する光重合性モノマーが好ましく用いられる、光重合性不飽和結合を分子内に一つ以上有する光重合性モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシリエチルメタクリレート、ECH(エピクロロヒドリン)変性ブチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、EO(エチレンオキシド)変性ジシクロペンタニルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、エチルジエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート、グリセロールメタクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、カブロラクトン変性-2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシ化

シクロデカトリエンアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、EO変性リン酸アクリレート、カブロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、ECH変性ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、1,4-ブタジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性リン酸ジアクリレート、EC H変性フタル酸ジアクリレート、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、ポリプロピレングリコール400ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ECH変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO(プロピレンオキシド)変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等のアクリレート、メタクリレートあるいはこれらに対応するメタクリレート、アクリレート等が挙げられる。これらの光重合性モノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0040】本発明における光重合性モノマーの使用量は、エポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー及びアセトフェノン系光重合開始剤の総量100重量部に対して、2~50重量部とすることが好ましく、5~40重量部とすることがより好ましく、10~30重量部とすることが特に好ましい。モノマーの割合が2重量部未満では、光感度が低くなる傾向があり、50重量部を超えると、現像性が低下する傾向ある。

【0041】本発明におけるアセトフェノン系光重合開始剤としては2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-ブロピルケトン、1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンが好ましく用いられる。

【0042】また、他のアセトフェノン系光重合開始剤以外の光重合開始剤を併用しても差し支えなく、例えば

N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイト、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラ(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,4'-ビ-1H-イミダゾール、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0043】本発明におけるアセトフェノン系光重合開始剤の使用量は、エポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー及びアセトフェノン系光重合開始剤の総量100重量部に対して、0.01~20重量部とすることが好ましく、2~15重量部とすることがより好ましく、5~10重量部とすることが特に好ましい。この使用量が0.01重量部未満では、光感度が低くなる傾向があり、また、20重量部を超えると、密着性が低下する傾向がある。また全光重合開始剤のうちアセトフェノン系光重合開始剤の使用量が30重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましく、50重量%以上であることが特に好ましい。

【0044】本発明において用いられる有機溶剤としては、例えば、ケトン系、セロソルブ系、アルコール系、芳香族系等が挙げられる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチロセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチロセロソルブアセテート、エチレングリコールモノブロビルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピレングリコールジメチルエーテル、ブロピレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコ

ールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等の有機溶剤が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。

【0045】本発明における有機溶剤の使用量は、エポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー及びアセトフェノン系光重合開始剤を含む全固形分が、5～40重量%となるように使用することが好ましい。この配合量の全固形分が5重量%未満では、塗膜の乾燥時間に時間がかかる傾向があり、40重量%を超えると、感光材の粘度が高過ぎて、塗布性が低下する傾向がある。

【0046】本発明の着色画像形成用感光材には、必須成分であるエポキシアクリレート樹脂、顔料、光重合性モノマー及びアセトフェノン系光重合開始剤以外に、暗反応を抑制するための熱重合禁止剤（ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、t-ブチルカテコール等）、基板との密着性を向上させるためのシランカップリング剤（好ましくはビニル基、エポキシ基、アミノ基、メルカブト基等を有するシランカップリング剤）やチタネートカップリング剤（イソプロピルトリメタクリロイルチタネート、ジイソプロピルイソステアロイル-4-アミノベンゾイルチタネート等）、膜の平滑性を向上させるための界面活性剤（フッ素系、シリコン系、炭化水素系等）及びその他、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を必要に応じて適宜使用することができる。

【0047】本発明の着色画像形成用感光材の製造例を以下に説明する。

【0048】まず、一般式（I）のエポキシアクリレート樹脂及び顔料を有機溶剤と混合し、超音波分散機、三本ロール、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ニーダー等の各種分散、混練装置を用いて顔料の分散を行う。

【0049】この分散工程の際、アニオン系顔料分散剤（ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等）、ノニオン系顔料分散剤（ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等）などの顔料分散剤や、有機顔料（アントラキノン系、ペリレン系、フタロシアニン系、キナクリドン系等）に置換基（カルボキシル基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、水酸基等）を導入した有機顔料の誘導体などの分散剤を加えると、

顔料の分散性や分散安定性が良好になり好ましい。これら顔料分散剤や有機顔料の誘導体は、顔料100重量部に対して50重量部以下で用いることが好ましい。

【0050】また、顔料分散時に光重合性モノマー及び光重合開始剤を加えることもでき、顔料分散後に光重合性モノマー及び光重合開始剤を加えることもできる。

【0051】一般式（I）で表されるエポキシアクリレート樹脂は、全量を分散時に顔料と共に使用することができ、樹脂の一部を分散後に使用することもできる。

【0052】同様に有機溶剤も、顔料の分散時に全量使用することもでき、有機溶剤の一部を分散後に使用することもできる。ただし、有機溶剤は分散時の顔料及び樹脂の全量100重量部に対して、分散時に、少なくとも100重量部以上使用することが好ましい。有機溶剤の使用量が分散時に100重量部未満では、分散時の粘度が高すぎて、特にボールミル、サンドミル、ビーズミル等で分散する場合には、分散が困難となる傾向がある。

【0053】本発明のカラーフィルターの製造法は、上記本発明の着色画像形成用感光材を、基板上に膜を形成し、活性光線を膜に対して画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色について繰り返し行い、画素を形成する方法である。

【0054】上記本発明の着色画像形成用感光材を、基板上に塗布する方法としては、例えば、ロールコーティング塗布、スピンドルコーティング塗布、スプレー塗布、ホエラー塗布、ディップコーティング塗布、カーテンフローコーティング塗布、ワイヤーバーコーティング塗布、グラビアコーティング塗布、エアナイフコーティング塗布等が挙げられる。

【0055】この際に用いる基板としては、用途により選択されるが、例えば、白板ガラス、青板ガラス、シリカコート青板ガラス等の透明ガラス基板、ポリエチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂製シート、フィルム又は基板、アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板、その他セラミック基板、光電変換素子を有する半導体基板等が挙げられる。

【0056】塗布後、通常、50～150℃の温度で、1～30分間加熱することにより膜を形成することができる。

【0057】一方、感光材を基板に直接塗布せずに、いったん支持体上に塗布乾燥し着色画像形成用感光材を含む層（この層の厚さは、通常、0.1～300μm、好ましくは0.2～30μm、より好ましくは0.2～5μmである）を形成して感光性エレメントとし、これを基板にラミネートするなどして、基板表面に膜として形成することもできる。支持体に感光材を塗布する方法としては、ナイフコーティング塗布、グラビアコーティング塗布、ロールコーティング塗布、スプレーコーティング塗布等で行うことができるこの際に用いられる支持体としては、例え

ば、ポリエステルフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等のフィルムが挙げられる。塗布したのち、上記と同様に、通常、50～130℃の温度で1～30分間乾燥して膜を得ることができる。更に膜の表面に塵が付着するのを防ぐ等の目的で、膜の表面に剥離可能なカバーフィルムを積層することが望ましい。

【0058】剥離可能なカバーフィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、テフロンフィルム、ポリプロピレンフィルム、表面処理した紙等があり、カバーフィルムを剥離するときに膜と支持体との接着力よりも膜とカバーフィルムとの接着力がより小さいものであればよい。

【0059】このようにして得られた感光性エレメントを基板上にラミネートする方法としては、基板と本発明の着色画像形成用感光材を含む層を重ね合わせながら、加熱圧着することが好ましい。この場合、雰囲気は常圧でも減圧下でもよい。

【0060】このようにして基板表面に形成した本発明の着色画像形成用感光材を含む膜の厚みは、用途に依り適宜定まるが、通常、0.1～300μmの範囲で使用される。また、カラーフィルターに用いる場合には、通常、0.2～5μmの範囲で使用される。

【0061】次に画像パターンを形成する方法について説明する。上記の方法で得られた基板上の膜に、活性光線を画像状に照射し、露光部の膜を硬化させる。この際、感光性エレメントを用いて膜を形成した場合には、支持体をつけたまま上から露光してもよく、いったん支持体を剥離したのち露光してもよい。また、基板に直接感光材を塗布して膜を形成した場合でも、その膜の表面にポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を0.5～30μmの厚みで形成し、その上から露光してもよい。

【0062】活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーチ灯、超高压水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンクスランプ、可視光レーザー等挙げられる。これらの光源を用いてフォトマスクを介したパターン露光や走査による直接描画等により、画像状に活性光線が照射される。

【0063】次いで、未露光部を除去する現像工程により、画像に対応した硬化膜の着色画像パターンを得ることができる。

【0064】現像方法としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリや、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルアミン、n-ブチルアミン等の有機塩基や塩を含む水溶液を吹きつける方法、これら水溶液に浸漬する方法などが挙げられる。

【0065】現像後、更に、着色画像パターンを高圧水

銀灯等を用いて0.5～5J/cm<sup>2</sup>の光量を照射して後露光するか、60～200℃の温度で1～60分間、後加熱をすることにより、画像パターンがより強固となるために好ましい。

【0066】以上の工程を、複数の異なった複数の色について繰り返して行い、画素を形成して、カラーフィルターが得られる。

【0067】液晶表示素子に用いるカラーフィルターの作製法としては、例えば、ガラス基板上に本発明の着色画像形成用感光材を用いて、上記した方法を繰り返して行うことにより、赤、緑及び青の着色画素を形成した後、この着色画素間のすき間に、上記の方法で、本発明の着色画像形成用感光材（黒色）を用いて、黒色の着色画像を樹脂ブラックマトリックスとして形成する方法、先にクロム蒸着又は本発明の着色画像形成用感光材（黒色）を用いて、上記方法で黒色の着色画像を樹脂ブラックマトリックスとして形成した後、上記と同様な方法で、赤、緑及び青の着色画素を形成する方法等が挙げられる。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0069】実施例1

##### (A) エポキシアクリレート樹脂の合成

エポキシ化合物（新日鐵化学株式会社製ESN-185、エポキシ当量277.5、溶融粘度（ボイズ、150℃）4.5）100重量部とアクリル酸25重量部と4-メトキシフェノール0.2重量部とエチルセロソルブアセテート150重量部を混合し、100℃で10時間攪拌した。酸価が0.1mmKOH/g未満であることを確認したあと、テトラヒドロ無水フタル酸50重量部と臭化テトラエチルアンモニウム0.05重量部とエチルセロソルブアセテート50重量部を加え80℃で4時間攪拌した。得られた生成物の重量平均分子量は、GPCの測定から約2,000であった。この反応生成物を、以下、樹脂Aとした。樹脂Aの構造を表1に示す。

##### (B) 感光材の調製

上記で合成した樹脂Aを固形分として25g、顔料として、カーボンブラック40g、ノニオン系顔料分散剤5gを、プロピレングリコールジメチルエーテル200gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液に、光重合性モノマーとして、ペンタエリスリトールテトラアクリレート18g、光重合開始剤として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オノ8g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン4g及び有機溶剤としてエチレングリコールモノエチルエーテル200gを加えて混合し、黒色の着色画像形成用感光材を得た。

【0070】この感光材を、ガラス基板（コーニング社

製、商品名7059)上にスピンドル法により塗布した後、100℃、5分の乾燥を行い、膜厚1.0μmの膜を形成した。得られた乾燥塗膜に、ネガマスクを通して超高圧水銀灯により、画像状に200mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを3重量%含む水溶液により、現像を行い、黒色画像パターンを得た。得られた黒色の画像パターンの光学密度は2.5であった。

【0071】また、得られた黒色の画像パターンの光感度、解像度、パターン形状を下記の方法で評価した結果を表2に示す。

【0072】光感度：光学密度0.00を1段目とし、1段ごとに光学密度が0.05ずつ増加する41段のステップタブレットを用いて評価した。この値が大きいほど光感度が優れる。

【0073】解像度：ライン及びスペース幅(μm)の等しいパターンを有するネガマスクを用いて評価した。完全に現像できた最小のライン及びスペース幅(μm)で示され、この値が小さいほど解像度が優れる。

【0074】パターン形状：画像パターンの表面状態、断面形状について評価した。表面が均一で、断面形状が矩形に近いほど、パターン形状が優れる。

【0075】実施例2  
光重合開始剤N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン4gを2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル1,2'-ビイミダゾール4gに代えた以外は実施例1と同様にして、黒色の着色画像形成用感光材を得た。

【0076】得られた膜に、実施例1と同様にして、露光及び現像を行い、黒色の画像パターンを得た。

【0077】得られた黒色の画像のパターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0078】実施例3  
樹脂Aを固形分として30g、顔料として、カラーインデックス名でC.I.ピグメントレッド177を21g、C.I.ピグメントイエロー139を4g及びノニオン系顔料分散剤3gを、プロピレングリコールジエチルエーテル250gの有機溶剤に加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液に、上記の樹脂Aの固形分5g、光重合性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート25g、光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン4g、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン8g、プロピレングリコールジイソブロピルエーテル50g及びエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gを加えて混合し、赤色の着色画像形成用感光材を得た。

【0079】また、得られた感光材を、実施例1と同様

にして、膜厚2.0μmの膜を形成し、得られた膜にネガマスクを通して超高圧水銀灯により、画像状に200mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを3重量%含む水溶液により赤色の画像パターンを得た。

【0080】得られた赤色の画像パターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0081】実施例4

樹脂Aを固形分として40g、顔料として、カラーインデックス名でC.I.ピグメントグリーン36を15g、C.I.ピグメントイエロー83を6g及びノニオン系顔料分散剤2gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル200gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液に、光重合性モノマーとしてペンタエリスリトールテトラアクリレート25g、光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン6g、2,4-ジエチルチオキサントン6g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル200gを加えて混合し、緑色の着色画像形成用感光材を得た。

【0082】得られた膜に、実施例3と同様にして、露光及び現像を行い、緑色の画像パターンを得た。

【0083】得られた緑色の画像パターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0084】実施例5

樹脂成分として表1に示すスチレンマレイン酸変性樹脂B20g、顔料として、カラーインデックス名でC.I.ピグメントブルー15:6を17g、C.I.ピグメントバイオレット23を1g及びノニオン系顔料分散剤2gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル260gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液に、樹脂A固形分25g、光重合性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート25g、光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン5g、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル1,2'-ビイミダゾール5g及びエチレングリコールモノメチルエーテル140gを加えて混合し、青色の着色画像形成用感光材を得た。

【0085】得られた膜に、実施例3と同様にして、露光した後、0.5重量%の炭酸ナトリウムを含む水溶液で現像を行い、青色の画像パターンを得た。

【0086】得られた青色の画像パターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

【0087】実施例6

実施例3で得られた感光材を、厚さ6μmのポリエチレ

ンテレフタレートフィルム上に、グラビアコート法により塗布し、100℃、2分の乾燥により、膜厚2.0μmの着色画像形成用感光材を含む層を形成し、その上に厚さ40μmのポリエチレンフィルムで被覆して感光性エレメントを得た。

【0088】得られた感光性エレメントからポリエチレンフィルムを剥がした後、実施例1で用いたものと同様のガラス基板上に、ラミネートした。ラミネート条件は、ガラス基板温度40℃、ラミネートロール温度110℃、ラミネート圧力3.5kgf/cm<sup>2</sup>、ラミネート速度1.5m/minで行った。

【0089】次に、ネガマスクを通して、ポリエチレンテレフタレートフィルム上から超高压水銀灯により画像状に60mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行い、次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例1と同様な方法及び条件で現像を行った。得られた赤色の画像パターンについて評価した結果を表2に示す。

#### 【0090】比較例1

樹脂Aを表1に示すアクリル樹脂Cに代えた以外は、実施例1と同様にして、黒色の着色画像形成用感光材を得た。

【0091】得られた膜に、実施例1と同様にして、露光及び現像を行い、黒色の画像パターンを得た。

【0092】得られた黒色の画像パターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した

結果を表2に示す。

#### 【0093】比較例2

樹脂Aを表1に示すアクリル樹脂Dに代えた以外は、実施例3と同様にして、赤色の着色画像形成用感光液を得た。

【0094】得られた膜に、実施例2と同様にして、露光及び現像を行い、赤色の画像パターンを得た。

【0095】得られた赤色の画像パターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

#### 【0096】比較例3

光重合開始剤として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン8g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン4gをN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン12gに代えた以外は、実施例1と同様にして、黒色の着色画像形成用感光材を得た。

【0097】得られた膜に、実施例1と同様にして、露光及び現像を行い、黒色の画像パターンを得た。

【0098】得られた黒色の画像パターンの光感度、解像度及びパターン形状を実施例1と同様にして評価した結果を表2に示す。

#### 【0099】

【表1】

樹脂	組成	酸価	重量平均分子量
A	<p style="text-align: center;"> <math>\text{G} : -\text{CH}_2\text{CH}(\text{X})\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2</math>  <math>\text{X}^1 : -\text{H}</math>  <math>\text{X}^2 : \begin{array}{c} \text{HOOC} \\   \\ \text{cyclohexene} \\   \\ -\text{OC}(=\text{O}) \end{array}</math>  <math>\text{X}^1/\text{X}^2 = 0.55/0.45</math> (モル比)         </p>	105	2,000
B	<p style="text-align: center;"> <math>\text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^6 : -\text{H}</math>  <math>\text{R}^5 : -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2</math>  <math>\text{m/n} = 3/1</math> </p>	105	11,000
C	メタクリル酸/メチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート (16/63/21 (重量比))	104	35,000
D	メタクリル酸/メチルメタクリレート/エチルアクリレート/ステレン/グリシジルメタクリレート (18/26/36/14/6 (重量比))	80	35,000

【0100】

【表2】

	光感度 (段)	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	パターン形状
実施例 1	11	3.5	矩形
実施例 2	10	3.5	矩形
実施例 3	15	3.5	矩形
実施例 4	14	3.5	矩形
実施例 5	16	5	矩形
実施例 6	13	5	矩形
比較例 1	—	—	パターン形成不可能
比較例 2	6	10	逆台形
比較例 3	7	8	逆台形

表2から、本発明におけるエポキシアクリレート樹脂を使用しない着色画像形成用感光材（比較例1）は、光感度が低く、パターン又は画素を得ることができなかつた。パターン又は画素を得られたものでも本発明におけるエポキシアクリレート樹脂を使用したものと比較して感度及び解像度が劣っており、パターン形状も逆台形であった（比較例2）。また、本発明におけるアセトフェ

ノン系光重合開始剤を使用しない着色画像形成用感光液（比較例3）はアセトフェノン系光重合開始剤を使用したものと比較して感度及び解像度が劣っており、パターン形状も逆台形であった。それに対し、本発明におけるエポキシアクリレート樹脂を用いて作製した着色画像形成用感光材（実施例1, 2, 3, 4及び5）は、感度、解像度、いずれも高く、得られたパターン形状も矩形で

良好であった。

【0101】また、実施例6に示した感光性エレメントを用いた場合においても、感度、解像度、いずれも高く、得られたパターン形状も矩形で良好であった。

#### 【0102】実施例7

ガラス基板上に、実施例1と同様にして、樹脂ブラックマトリックスを形成した後、実施例4と同様にして、赤色の画像パターンを形成した。180℃で10分間の後加熱を行った。

【0103】次いでその基板を用いて、実施例5と同様にして、赤色画像パターンの隣に、緑色の画像パターンを形成し、180℃で10分間の後加熱を行った。

【0104】次いで、その基板を用いて、実施例6と同様にして、緑色画像パターンの隣に、青色の画像パターンを形成し、200℃で10分間の後加熱を行った。

【0105】以上の操作により、一つの画素が、 $30\mu m \times 100\mu m$ の赤、緑及び青の三色からなる、モザイク状に画素が並んだ高品質のカラーフィルターを作製した。

#### 【0106】実施例8

実施例1で用いたガラス基板上に、実施例1と同様にし

て黒色の画像パターン（樹脂ブラックマトリックス）を形成した後、205℃で20分間の後加熱を行った。

【0107】次いで、実施例8と同様にして、赤、緑及び青色の順で画素を形成し、一つの画素が、 $30\mu m \times 100\mu m$ の赤、緑及び青色の三色からなる、モザイク状に画素が並んだ高品質のカラーフィルターを作製した。

【0108】実施例7及び実施例8のように、従来になく特性良好な着色画像形成用感光材を用いて作製したカラーフィルターは、いずれも消偏性が500以上と光学特性に優れ、画像表示素子として優れたものであることを確認した。

#### 【0109】

【発明の効果】本発明のエポキシアクリレート樹脂及びアセトフェノン系光重合開始材を含有させた着色画像形成用感光材は、高感度で解像度の優れたものである。

【0110】また、これらの着色画像形成用感光材を用いる本発明のカラーフィルターの製造法により製造したカラーフィルターは、光学特性が優れ、高品位であり、画像表示素子として優れたものである。

### フロントページの続き

(51) Int.CI. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F	7/027	G 0 3 F
	7/028	7/028
// C 0 8 G	59/17	C 0 8 G
C 0 9 D	4/02	C 0 9 D
	5/00	5/00
	163/10	163/10
<hr/>		C
(72)発明者	園部 宏幸 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内	(72)発明者 深澤 正人 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内
(72)発明者	村松 有紀子 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内	(72)発明者 木村 陽一 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
		(72)発明者 山崎 浩二 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内